



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 30 299 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 10/06**  
C 08 F 4/642  
C 08 F 4/68  
// C 08 F 4/646, 4/58

②① Aktenzeichen: P 41 30 299.0  
②② Anmeldetag: 12. 9. 91  
④③ Offenlegungstag: 18. 3. 93

DE 41 30 299 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Littmann, Dieter, Dr., 6800 Mannheim, DE; Evertz,  
Kaspar, Dr., 6707 Schifferstadt, DE; Schlund,  
Rueger, Dr., 6800 Mannheim, DE; Muehlenbernd,  
Thomas, Dr., Tokio/Tokyo, JP; Konrad, Rainer, Dr.,  
6701 Gönenheim, DE; Klimesch, Roger, Dr., 6146  
Alsbach-Hähnlein, DE; Kerth, Juergen, Dr., 6719  
Carlsberg, DE; Schweier, Guenther, Dr., 6701  
Friedelsheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polypropylen unter Hochdruck

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des  
Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen  
Olefinen oder deren Mischungen, wobei man bei Drücken  
von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C  
polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysator-  
system verwendet.

DE 41 30 299 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen.

Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Copolymerisaten des Propylens bei niederen Drücken und unter Verwendung von Ziegler-Katalysatorsystemen sind z. B. aus der EP-A 3 51 392 und der EP-A 3 21 852 bekannt. Hierbei liegen jedoch heterogene Systeme vor, die Produktivitäten sind nicht zufriedenstellend und die Auswahl an Comonomeren ist eingeschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Copolymerisaten des Propylens zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen gefunden, wobei man bei Drücken von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet.

Nach diesen Verfahren erhält man lineare Homopolymerisate des Propylens bzw. lineare Copolymerisate, die Kurzkettenverzweigungen aufweisen.

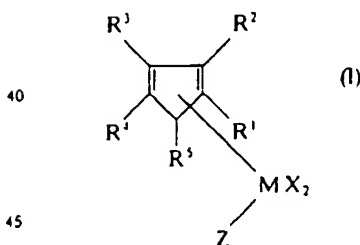
Als Olefine, die mit Propylen copolymerisiert werden können, haben sich cyclische Olefine mit 3 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen, Diene, insbesondere  $\alpha$ ,  $\omega$ -Diene mit 4 bis 10 C-Atomen wie Hexadien-1,5 und Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethylen, Butene und Hexene als geeignet erwiesen, wobei die  $\alpha$ -Olefine besonders bevorzugt sind. Diese Olefine können auch Aryl- oder Heteroelementsubstituenten wie Styrol oder ungesättigte substituierte Silane aufweisen.

In der Regel werden diese Comonomeren in Mengen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Propylen eingesetzt.

Als Katalysatoren werden Metallocenkatalysatorsysteme verwendet, die als aktiven Bestandteil u. a. eine Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal enthalten. Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über  $\pi$ -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffatomen verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod oder einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann. Besonders geeignete Komplexverbindungen enthalten dabei insbesondere Chlor.

Bevorzugte Metallocenkatalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

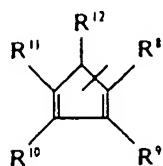
X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -OR<sup>6</sup>, wobei

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

Z für X oder



steht, wobei die Reste

$R^8$  bis  $R^{12}$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^{13})_3$  mit

$R^{13}$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, oder wobei die Reste

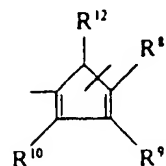
$R^4$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-[Y(R^4)_2]_n-E-$  bilden, in der

Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

$R^{14}$  für  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl

n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4

E für



oder A steht, wobei

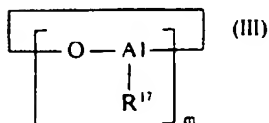
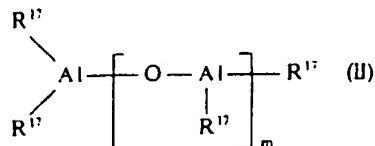
A  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $>NR^{15}$  oder  $>PR^{15}$  bedeutet,

mit  $R^{15}$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl oder  $Si(R^{16})_3$

mit  $R^{16}$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder Alkylaryl

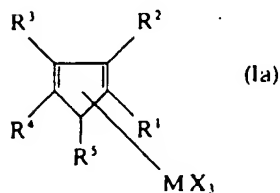
sowie

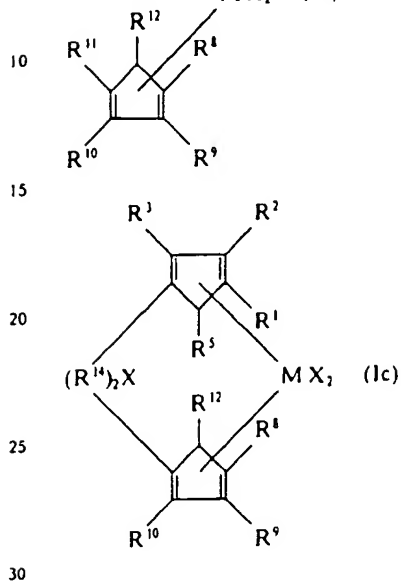
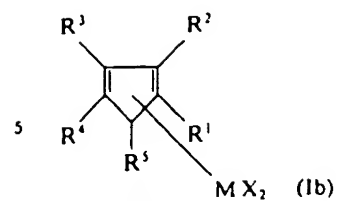
b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



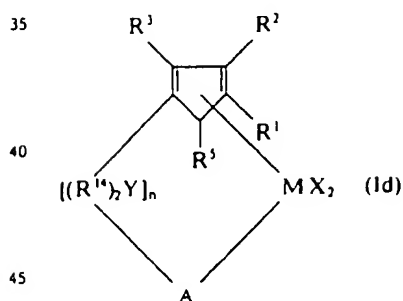
wobei  $R^{17}$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind





und



bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor und

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl

bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M für Zirkonium oder Hafnium steht,

X für Chlor,

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>,R<sup>6</sup> bis R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub>

bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind, bevorzugt sind die unsubstituierten Cyclopentadienylreste.

Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> gleich sind und für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen stehen.

R<sup>5</sup> und R<sup>12</sup> gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> die Bedeutung R<sup>3</sup> und R<sup>10</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl R<sup>2</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff haben oder zwei  
 benachbarte Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 12 C-Atome aufweisende  
 cyclische Gruppen stehen,

R<sup>14</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl,

M für Zirkonium oder Hafnium,

Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff und

X für Chlor stehen.

5

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

10

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Diethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Methylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,  
 Dimethylsulfidbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid und  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

15

20

25

30

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Zirkonium oder Hafnium,

X für Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl stehen,

Y für Silicium oder Kohlenstoff steht, wenn n = 1 ist oder für Kohlenstoff, wenn n = 2 ist

35

R<sup>14</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl,

A für -O-, -S-, >NR<sup>15</sup> und

R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub> stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die  
 Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan,  
 Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

40

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369  
 (1989), 359 - 370 beschrieben.

Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vorliegen, wie in der EP-A 2 77 003 und der EP-A  
 2 77 004 beschrieben wird.

45

Neben der Komplexverbindung enthalten die Metallocenkatalysatorsysteme in der Regel noch oligomere  
 Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III, wobei R<sup>17</sup> bevorzugt für Methyl- oder Ethylgrup-  
 pen und m bevorzugt für eine Zahl von 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer  
 Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 2 84 708 und der US-A 47 94 096 beschrieben.

50

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich  
 langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die  
 Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen  
 vorliegen.

55

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von  
 Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen  
 Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbin-  
 dung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des  
 Periodensystems im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>6</sup> : 1, insbesondere im Bereich von 10 : 1 bis 10<sup>4</sup> : 1 liegt.

60

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Katalysatoren i. a. in einer Menge von 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>-9</sup>,  
 bevorzugt von 10<sup>-2</sup> bis 10<sup>-5</sup> mol/l Metall eingesetzt.

Das Verfahren kann in den üblichen für die Hochdruckpolymerisation verwendeten Reaktoren durchgeführt  
 werden, beispielsweise in Rührautoklaven.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, vor der Polymerisation zunächst die Komplexverbindung von Metallen  
 der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit der oligomeren Alumoxanverbindung zu vermischen,  
 wodurch sich ein aktiviertes Katalysatorsystem bildet. Die Dauer dieses Aktivierungsschrittes beträgt üblicher-  
 weise 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 10 bis 100 Minuten. Die Vermischung wird bevorzugt in der Weise

65

durchgeführt, daß man die Komplexverbindung mit einer Lösung der oligomeren Alumoxanverbindung in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in Benzol, Toluol, Hexan, Heptan oder deren Mischungen, bei Temperaturen von 0 bis 50°C in Kontakt bringt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß die Lösungen aus Komplexverbindungen und oligomeren Alumoxanverbindungen vor dem Reaktor gemischt und/oder in den Reaktor an mehreren Stellen eingespeist werden. Die Polymerisation kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Man arbeitet bei Drücken von 100 bis 3500 bar, bevorzugt von 500 bis 3000 bar, insbesondere von 1000 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C, bevorzugt von 120 bis 300°C, insbesondere von 120 bis 250°C. Die Verweilzeiten liegen im Bereich von 20 bis 240, bevorzugt von 30 bis 120 Sekunden.

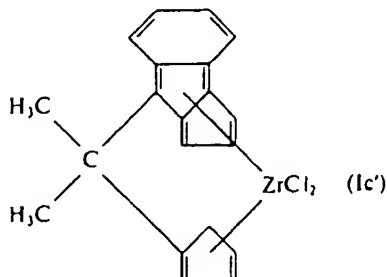
Die wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß hohe Produktivitäten erzielt werden, daß die Auswahl an Comonomeren sehr groß ist, daß hohe Umsätze bei kurzen Verweilzeiten und hohe Molekulargewichte erreicht werden.

#### Beispiele

##### Beispiele 1

##### Herstellung eines Propylen-Homopolymerisats (PP)

440 mg ( $\approx 1$  mmol)



wurden in einer Mischung aus 50 ml (36 g, 0,5 mol) Aluminiumtrimethyl und 290 g 1,53 molarer toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (0,5 mol) in 10 l Toluol gelöst. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Hochdruck-Rührautoklav 10 m<sup>3</sup> Propylen/h und die oben beschriebene Lösung dosiert.

Über die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse gibt Tabelle 1 Aufschluß.

Das mittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittelwert) wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Tabelle 1

Temperatur [°C]	Druck [bar]	g Ic'/h	Verweilzeit [min]	Produktivität [g PP/g Ic' · h]	$\bar{M}_w$
149	1510	0,17	1,5	8380	2000

##### Beispiel 2

##### Herstellung eines Propylen-Ethylen-Copolymerisats

Es wurde wie in dem Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde eine Mischung aus Propylen und Ethylen polymerisiert.

Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

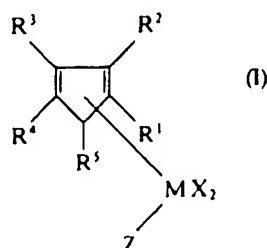
Temperatur [°C]	Druck [bar]	g Ic'/h	Gew.-% Propylen zu Gew.-% Ethylen im Gasgemisch	Produktivität [g Polymer/g Ic' · h]	$\bar{M}_w$
190	1508	0,078	77/23	24 358	10 000

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet, das als aktive Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

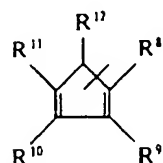
X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder —OR<sup>6</sup>, wobei

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

Z für X oder



steht, wobei die Reste

R<sup>8</sup> bis R<sup>12</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, oder wobei die Reste

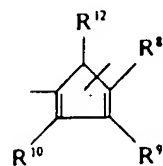
R<sup>4</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung —[Y(R<sup>14</sup>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>—E— bilden, in der

Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R<sup>14</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl

n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4

E für



oder A steht, wobei

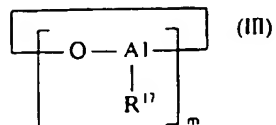
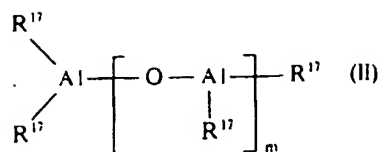
A —O—, —S—, >NR<sup>15</sup> oder >PR<sup>15</sup> bedeutet,

mit R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub>

mit R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder Alkylaryl

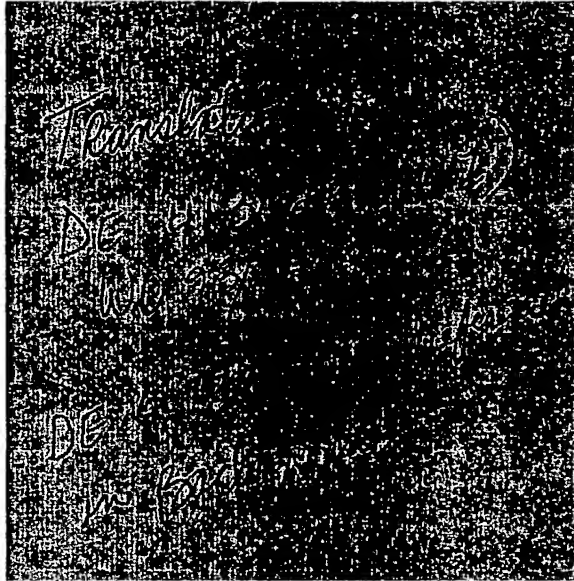
sowie

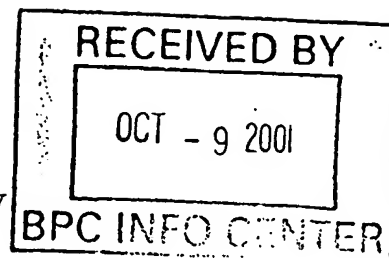
b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



wobei  $\text{R}^{17}$  eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe bedeutet und  $m$  für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht, enthält.







PCT World Organization for Intellectual Property  
International Office

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED ACCORDING TO THE AGREEMENT ON  
INTERNATIONAL COLLABORATION IN THE FIELD OF PATENTS (PCT)

- (51) International patent classification : C08F 10/06, 4/602 A1  
(11) International publication number: WO 93/05082  
(43) International publication date: March 18, 1993 (3-18-93)  
(21) International file number: PCT/EP92/02017  
(22) International application date: Sept. 2, 1992 (9-2-92)  
(30) Priority data:  
P 41 30 299.0 September 12, 1991 (9-12-91) DE  
(71) Applicant (for all designation states except the USA):  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Carl-Bosch-Strasse 38,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)  
(72) Inventors; and  
(75) Inventors/applicants (only for the USA); LITTMANN, Dieter (DE/DE);  
Neckarpromenade 36, D-6800 Mannheim 1 (DE). EVERTZ, Kaspar (DE/DE);  
Gleiwitzer Strasse 4, D-6707 Schifferstadt (DE). SCHLUND, Rueger (DE/DE);  
B 5,12, D-6800 Mannheim 1 (DE). MUEHLENBERND, Thomas (DE/DE); Siegels-  
mauer 3a, D-6900 Heidelberg (DE). KONRAD, Rainer (DE/DE); Gartenweg  
7, D-6701 Goennheim (DE). KLIMESCH, Roger (DE/DE); Georg-Froeba-  
Strasse 43, D-6146 Alsbach-Haehnlein (DE). KERTH, Juergen (DE/DE);  
Wattenheimer Strasse 15, D-6719 Carlsberg (DE). SCHWEIER, Guenther  
(DE/DE); Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-6701 Friedelsheim (DE).  
(74) Common agent: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38,  
D-6700 Ludwigshafen (DE).  
(81) Designation states: CA FI HU JP KR NO RU US, European Patent  
(AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NI SE).

Published With international research report

(54) Title: HIGH-PRESSURE PROCESS FOR PRODUCING POLYPROPYLENE

(57) Abstract:

A process is disclosed for producing homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other olefins or their mixtures. Polymerization is conducted under pressures from 100 to 3000 bars and at temperatures from 100 to 330°C, using a metallocene catalyst system as the catalyst.

FOR INFORMATION ONLY

Codes for identifying the PCT contract countries on the letterheads of publications that publicize international applications according to the PCT.

AL	Albania	KE	Kenya	TD	Chad
AM	Armenia	KG	Kirghistan	TG	Togo
AT	Austria	KP	Democratic	TJ	Tadzhikistan
AU	Australia		People's	TM	Turkmenistan
AZ	Azerbaijan		Republic	TR	Turkey
BA	Bosnia-Herzegovina		of Korea	TT	Trinidad and Tobago
BB	Barbados	KR	Republic of	UA	Ukraine
BE	Belgium		Korea	UG	Uganda
BF	Burkina Faso	KZ	Kazakhstan	US	United States of
BG	Bulgaria	LC	St. Lucia		America
BJ	Benin	LI	Liechtenstein	UZ	Uzbekistan
BR	Brazil	LK	Sri Lanka	VN	Vietnam
BY	Belarus	LR	Liberia	YU	Yugoslavia
CA	Canada	LS	Lesotho	ZW	Zimbabwe
CF	Central African	LT	Lithuania		
	Republic	LU	Luxemburg		
CG	Congo	LV	Latvia		
CH	Switzerland	MC	Monaco		
CI	Ivory Coast	MD	Republic of		
CM	Cameroon		Moldavia		
CN	China	MG	Madagascar		
CU	Cuba	MK	The former		
CZ	Czech Republic		Yugoslavian		
DE	Germany		Republic		
DK	Denmark		Macedonia		
EE	Estonia	ML	Mali		
ES	Spain	MN	Mongolia		
FI	Finland	MR	Mauretania		
FR	France	MW	Malawi		
GA	Gabon	MX	Mexico		
GB	Great Britain	NE	Niger		
GE	Georgia	NL	Netherlands		
GH	Ghana	NO	Norway		
GN	Guinea	NZ	New Zealand		
GR	Greece	PL	Poland		
HU	Hungary	PT	Portugal		
IE	Ireland	RO	Romania		
IL	Israel	RU	Russian		
IS	Island		Federation		
IT	Italy	SD	Sudan		
JP	Japan	SE	Sweden		
		SG	Singapore		
		SI	Slovenia		
		SK	Slovakia		
		SN	Senegal		
		SZ	Swaziland		

## HIGH-PRESSURE PROCESS FOR PRODUCING POLYPROPYLENE SPECIFICATION

The present invention concerns a process for producing homo-polymerisates of propylene or copolymerisates of propylene with other olefins or their mixtures.

Processes for producing homo- and/or copolymerisates of propylene at low pressures and by using Ziegler catalyst systems are known, e.g., from EP-A 351 392 and EP-A 321 852. However, there are heterogeneous systems but the yields are not satisfactory and the choice of comonomers is limited.

The purpose of the present invention was thus to offer a process for producing homo- and/or copolymerisates of propylene that does not have the said shortcomings.

Accordingly, a process of homopolymerisates of propylene or copolymerisates of propylene with other olefins or their mixtures was found, in which the polymerization was done at pressure from 100 to 3000 bar and at temperatures from 100 to 330°C and a metallocene catalyst system is used as the catalyst.

Linear homopolymerisates of propylene or linear copolymerisates that have short-chain branches are obtained with this method.

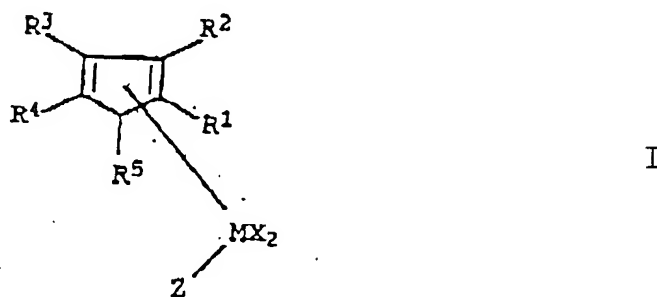
Cyclic olefins with 3-12 C-atoms, preferably 4-8 C-atoms, dienes, especially  $\alpha$ ,  $\omega$ -dienes with 4-10 C-atoms such as hexadien-1,5 and olefins with 2-10 C-atoms, preferably ethylene, butene and hexene, have proven suitable as the olefins that can be polymerized with propylene, where  $\alpha$ -olefins are particularly preferred. These olefins can also have aryl or heteroelement substituents such as styrene or unsaturated substituted silanes.

These comonomers are usually used in amounts from 0.1 to 99.9 wt.%, preferably in amounts from 1 to 99 wt.%, relative to the amount of propylene.

Metallocene catalyst systems that contain a complex compound of metals of the IV and V subgroups of the periodic system, especially of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum, among others, as the active constituent, are used as the catalysts. The complex compounds preferably used are those in which the metal atom is bound with unsaturated cyclic hydrocarbon atoms via  $\pi$ -bonds, e.g., cyclopentadienyl, fluorenyl or indenyl groups. The complex compounds preferred for use are characterized in that the metal atom can be bound with additional ligands, in particular, with fluorine, chlorine, bromine and iodine or a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl, e.g., a methyl, ethyl, propyl or butyl group. Particularly well-suited complex compounds also contain chlorine, in particular.

The preferred metallocene catalyst systems contain as the active constituents

(a) a metallocene complex of general formula I



in which the substituents have the following significance:

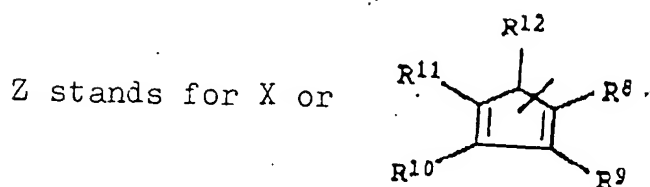
M stands for titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum,

X stands for fluorine, chlorine, bromine, iodine, hydrogen,  $C_1$  -  $C_{10}$ -

alkyl,  $C_6 - C_{15}$ -aryl or  $-OR^6$ ,  
 in which case  $R^6$  stands for  $C_1 - C_{10}$ -alkyl,  $C_5 - C_{15}$ -aryl, alkylaryl,  
 arylalkyl, fluoroalkyl or fluoroaryl with 1-10 C-atoms in the alkyl  
 radical and 6-20 C-atoms in the aryl radical,

$R^1$  to  $R^5$  stand for hydrogen,  $C_1 - C_{10}$ -alkyl, 5- to 7-member cycloalkyl,  
 which in turn can carry a  $C_1 - C_6$ -alkyl as substituent,  $C_6 - C_{15}$ -  
 aryl or arylalkyl, where two adjacent radicals can also possibly  
 stand jointly for unsaturated cyclic groups having 4-15 C-atoms,  
 or  $Si(R^7)_3$  with

$R^7$   $C_1 - C_{10}$ -alkyl,  $C_6 - C_{15}$ -aryl or  $C_3 - C_{10}$ -cycloalkyl,

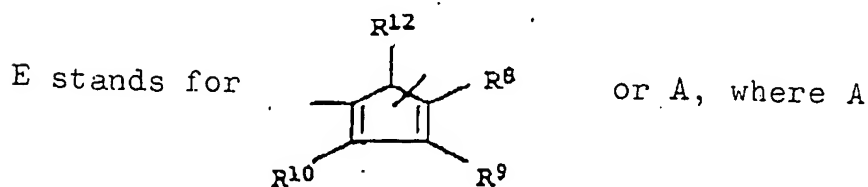


where the radicals  $R^8$  to  $R^{12}$  denote hydrogen,  $C_1 - C_{10}$ -alkyl, 5-7-  
 member cycloalkyl, which in turn can carry a  $C_1 - C_{10}$ -alkyl as  
 substituent,  $C_5 - C_{15}$ -aryl or arylalkyl, and where two adjacent  
 radicals can possibly also stand jointly for cyclic groups having  
 4-15 C-atoms, or  $Si(R^{13})_3$  with

$R^{13}$   $C_1 - C_{10}$ -alkyl,  $C_6 - C_{15}$ -aryl or  $C_3 - C_{10}$ -cycloalkyl,  
 or where the radicals  $R^4$  and Z jointly form a  $-(Y(R^{14})_2)_n$  grouping  
 in which

Y stands for silicon, germanium, tin or carbon,

$R^{14}$  stands for  $C_1 - C_{10}$ -alkyl,  $C_3 - C_{10}$ -cycloalkyl or  $C_6 - C_{10}$ -aryl  
 n stands for the numbers 1, 2, 3 or 4



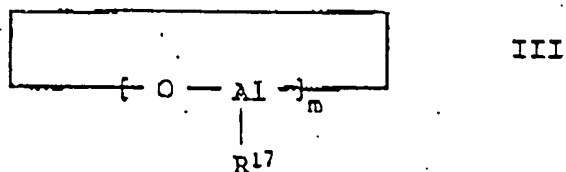
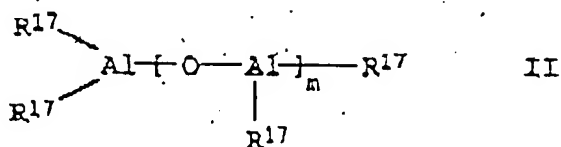
stands for  $\text{---O---}$ ,  $\text{---S---}$ ,  $\text{>NR}^{15}$  or  $\text{>PR}^{15}$

with  $\text{R}^{15}$   $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -alkyl,  $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ -aryl,  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ -cycloalkyl, alkylaryl or  $\text{Si}(\text{R}^{16})_3$

with  $\text{R}^{16}$   $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -alkyl,  $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ -aryl,  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ -cycloalkyl or alkylaryl

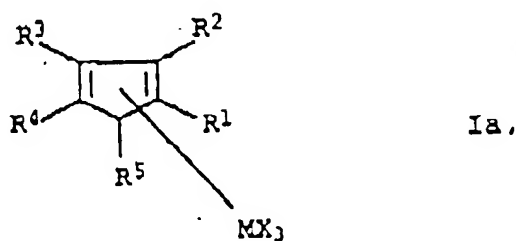
as well as

(b) an open-chain or cyclic alumoxane compound of general formulas II or III

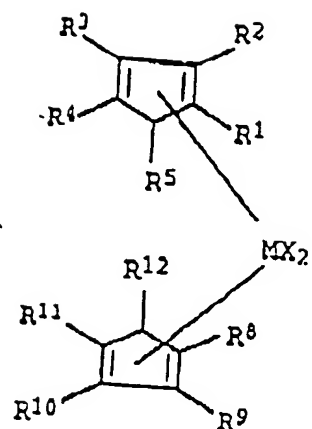


where  $\text{R}^{17}$  signifies a  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alkyl group and  $m$  stands for a whole number from 5 to 30.

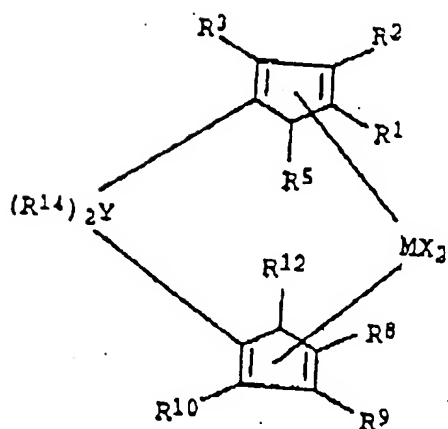
Of the metallocene complexes of general formula I, the following are preferred:



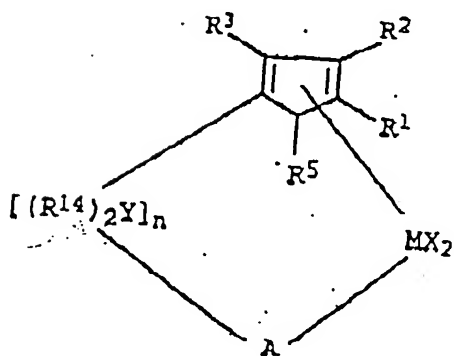




Ib,



Ic and



Id.

Of the compounds of formula Ia, the ones particularly preferred are those in which

M signifies titanium, zirconium or hafnium,

X denotes chlorine and

R<sup>1</sup> to R<sup>5</sup> denote hydrogen or C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alkyl.

Of the compounds of formula Ib, the preferred ones are those in which

M stands for zirconium or hafnium,

X stands for chlorine,

$R^1$  to  $R^5$  denote hydrogen,  $C_1 - C_4$ -alkyl or  $Si(R^7)_3$ ,

$R^5$  to  $R^{10}$  denote hydrogen,  $C_1 - C_4$ -alkyl or  $Si(R^{13})_3$ .

The compounds of formula Ib in which the cyclopentadienyl radicals are identical are particularly well suited; unsubstituted cyclopentadienyl radicals are preferred.

Of the compounds of formula Ic, the ones particularly well suited are those in which

$R^1$  and  $R^8$  are identical and stand for hydrogen or  $C_1$  to  $C_{10}$  alkyl groups,

$R^5$  and  $R^{12}$  are identical and stand for hydrogen, a methyl, ethyl, isopropyl or tert.-butyl group

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  have the significance

$R^3$  and  $R^{10}$ ,  $C_1$  to  $C_4$ -alkyl

$R^2$  and  $R^9$ , hydrogen, or two adjacent radicals  $R^2$  and  $R^3$  as well as  $R^9$  and  $R^{10}$  stand jointly for unsaturated cyclic groups having

4-12 C-atoms,

$R^{14}$  stands for  $C_1 - C_8$ -alkyl,

M stands for zirconium or hafnium,

Y stands for silicon, germanium, tin or carbon and

X stands for chlorine.

Examples of particularly well-suited complex compounds are, among others:

Dimethylsilandiyl bis(-3-tert.butyl-5-methyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride,

Diethylsilandiyl bis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)  
 zirconium dichloride,  
 Methyl ethyl silandiyl bis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)  
 zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)  
 zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)  
 dimethyl zirconium,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-methylindenyl) zirconium dichloride,  
 Diethylsilandiyl bis(-2-methylindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-ethylindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-isopropylindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-tert.butylindenyl) zirconium dichloride,  
 Diethylsilandiyl bis(-2-methylindenyl) zirconium dibromide,  
 Dimethylsulfide bis(-2-methylindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl) zirconium  
 dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-methyl-5-ethylcyclopentadienyl) zirconium  
 dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl) zirconium  
 dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-methylindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-methylbenzindenyl) zirconium dichloride and  
 Dimethylsilandiyl bis(-2-methylindenyl) hafnium dichloride.

Of the compounds of general formula Id, the ones that are particularly well suited are those in which

M stands for zirconium or hafnium,

X stands for chlorine or  $C_1$  to  $C_{10}$ -alkyl,

Y stands for silicon or carbon if  $n = 1$  or for carbon if  $n = 2$ ,

$R^{14}$  stands for  $C_1$  to  $C_8$ -alkyl,  $C_5$  and  $C_6$ -cycloalkyl or  $C_6$  to  $C_{10}$ -aryl,

A stands for  $\text{---O---}$ ,  $\text{---S---}$ ,  $\text{---NR}^{15}$

and

$R^1$  to  $R^3$  and  $R^5$  stand for hydrogen,  $C_1$  to  $C_{10}$ -alkyl,  $C_3$  to  $C_{10}$ -cycloalkyl,  $C_5$  to  $C_{15}$ -aryl or  $\text{Si}(R^7)_3$ .

Such complex compounds can be synthesized by known methods, where the reaction of the correspondingly substituted cyclic hydrocarbon anions with halides of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum is preferred. Examples of the corresponding production processes are described in the Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370, among others.

The metallocene complexes can also be present in cationic form, as described in EP-A 277 003 and EP-A 277 004.

Besides the complex compound, the metallocene catalyst systems usually also contain oligomer alumoxane compounds of general formula II or III, where  $R^{17}$  preferably stands for methyl or ethyl groups and  $m$  preferably stands for a number from 10 to 25.

These oligomer alumoxane compounds are usually produced by the reaction of a solution of trialkyl aluminum with water and is described in EP-A 284 708 and US-A 4,794,096, among others.

The oligomer alumoxane compounds obtained here are usually mixtures of both linear and cyclic chain molecules of different length, such that  $m$  can be considered a mean value. The alumoxane compounds can also be mixed with other metal alkyls, preferably with aluminum alkyls.

It has proven advantageous in the invention process to use the complex compound of metals of the IV and V subgroups of the periodic system and the oligomer alumoxane compound in amounts such that the atomic ratio between aluminum from the oligomer alumoxane compound and the transition metal from the complex compound of metals of the IV and V subgroups of the periodic system is in the range from 10:1 to  $10^6$ :1, especially in the range from 10:1 to  $10^4$ :1.

For the invention process, the catalysts are generally used in an amount from  $10^{-1}$  to  $10^{-9}$ , preferably from  $10^{-2}$  to  $10^{-5}$  mols/liter of metal.

The process can be conducted in the reactors ordinarily used for high-pressure polymerization, e.g., in agitation-type autoclaves.

It has proven advantageous to mix the complex compound of metals of the IV and V subgroups of the periodic system with the oligomer alumoxane compound prior to polymerization, by which an activated catalyst system is formed. The duration of this activation step is usually 1-120 minutes, preferably 10-100 minutes. The mixing is preferably carried out so that the complex compound is brought in contact with a solution of the oligomer alumoxane compound in an inert solvent, e.g., in benzene, toluene, hexane, heptane or their mixtures, at temperatures from 0 to 50°C.

The invention process can be conducted so that the solutions of complex compounds and oligomer alumoxane compounds are mixed before the reactor and/or fed into the reactor at several sites. The polymerization can be conducted batchwise or continuously. The process is conducted at pressures of 100 to 3500 bar, preferably from 1000 to 3000 bar and at temperatures from 100 to 330°C, preferably from 120

to 300°C, especially from 120 to 250°C. The residence times are in the range from 20 to 240, preferably from 30 to 120 seconds.

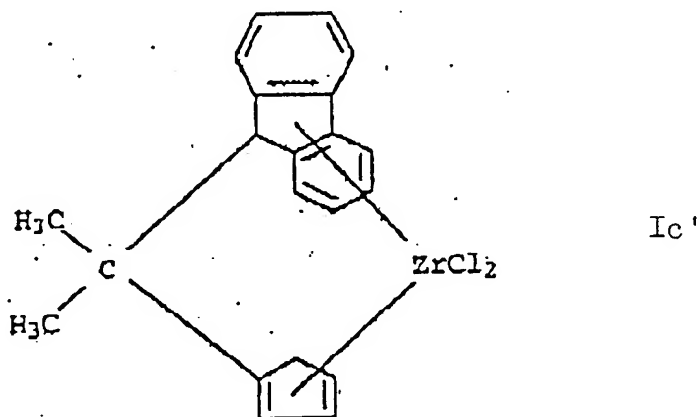
The essential advantages of the invention process are that high productivities are obtained, that the selection of comonomers is very great and that high conversions are obtained with short residence times and high molecular weights.

## EXAMPLES

### EXAMPLE 1

Production of a propylene homopolymerisate (PP)

440 mg ( = 1 mmol) of



was dissolved in a mixture of 50 ml. (36 g, 0.5 mol) of aluminum trimethyl and 290 g of 1.53 molar toluene methyl aluminoxane solution (0.5 mol) in 10 l of toluene. Excluding air and moisture, 10 m<sup>3</sup> of propylene/h and the above-described solution were metered into a continuously operating high-pressure agitation autoclave.

Table 1 gives the experimental conditions and the results.

The mean molecular weight  $\bar{M}_w$  (mean weight value) was determined by gel permeation chromatography.

TABLE 1:

Temperature (°C)	Pressure (bar)	g Ic'/h	Residence time (min)	Productivity (g PP/g Ic'.h)	$\bar{M}_w$
149	1510	0.17	1.5	8380	2000

## EXAMPLE 2

Production of a propylene-ethylene copolymerisate

The procedure was as in Example 1, but a mixture of propylene and ethylene was polymerized.

The experimental conditions and the results are given in Table 2.

TABLE 2:

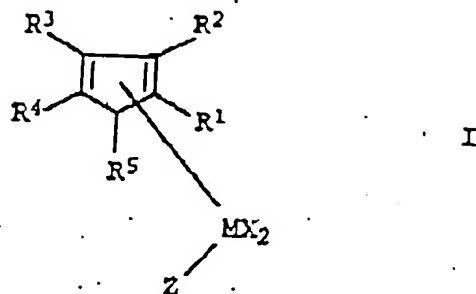
Temperature (°C)	Pressure (bar)	g Ic'/h	wt.% of propyl- ene to wt.% of ethylene in the gas mixture	Productivity (g of poly- mer/g of Ic'/h)	$\bar{M}_w$
190	1508	0.078	24 358	24 358	10,000

## PATENT CLAIMS

1. Process for the production of homopolymerisates of propylene or copolymerisates of propylene with other olefins or their mixtures, characterized in that the polymerization is conducted at pressures of 100 to 3000 bar and at temperatures from 100 to 330°C and a metallocene catalyst system is used as the catalyst.

2. Process according to claim 1, characterized in that a metallocene catalyst system contains the following as active constituents:

(a) a metallocene complex of general formula I



in which the substituents have the following significance:

M stands for titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum,

X stands for fluorine, chlorine, bromine, iodine, hydrogen,

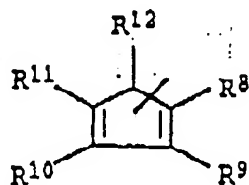
$C_1$  to  $C_{10}$ -alkyl,  $C_6$  to  $C_{15}$ -aryl or  $-OR^6$ ,

where  $R^6$  denotes  $C_1$  to  $C_{10}$ -alkyl,  $C_6$  to  $C_{15}$ -aryl, alkylaryl, aryl-alkyl, fluoralkyl or fluoraryl with 1-10 C-atoms in the alkyl radical and 6 to 20 C-atoms in the aryl radical,

$R^1$  to  $R^5$  stand for hydrogen,  $C_1$  to  $C_{10}$ -alkyl, 5- to 7-member cycloalkyl, that in turn can carry a  $C_1$  to  $C_{10}$ -alkyl as substituent,  $C_6$ - to  $C_{15}$ -aryl or arylalkyl, where two adjacent radicals can possibly also stand jointly for cyclic groups having 4-15 C-atoms, or  $Si(R^7)_3$  with

$R^7$   $C_1$ - to  $C_{10}$ -alkyl,  $C_6$ - to  $C_{15}$ -aryl or  $C_3$ - to  $C_{10}$ -cycloalkyl,

Z stands for X or



where the radicals  $R^8$  to  $R^{12}$  denote hydrogen,  $C_1$ - to  $C_{10}$ -alkyl, 5- to 7-member cycloalkyl, which in turn can carry a  $C_1$ - to  $C_{10}$ -alkyl as substituent,  $C_6$ - to  $C_{15}$ -aryl or arylalkyl, and where two adjacent radicals can possibly also stand jointly for cyclic

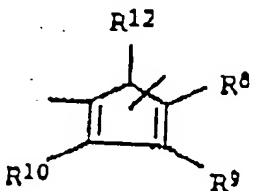


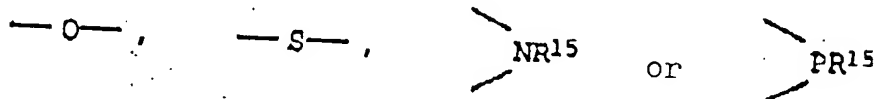
groups having 4-15 C-atoms, or  $\text{Si}(\text{R}^{13})_3$  with  
 $\text{R}^{13}$   $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_{10}$ -alkyl,  $\text{C}_6$ - to  $\text{C}_{15}$ -aryl or  $\text{C}_3$ - to  $\text{C}_{10}$ -cycloalkyl,  
 or where the radicals  $\text{R}^4$  and Z jointly form a grouping  $-(\text{Y}(\text{R}^{14})_2)_n-\text{E}-$ ,  
 in which

Y stands for silicon, germanium, tin or carbon,

$\text{R}^{14}$  stands for  $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_{10}$ -alkyl,  $\text{C}_3$ - to  $\text{C}_{10}$ -cycloalkyl or  $\text{C}_6$ - to  $\text{C}_{15}$ -  
 aryl,

n stands for the numbers 1, 2, 3 or 4,

E stands for  or A, where A signifies

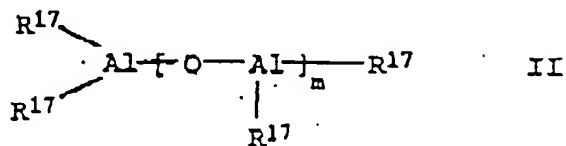


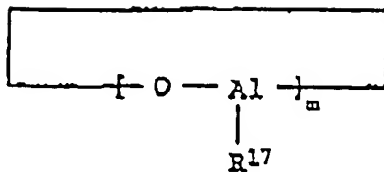
with  $\text{R}^{15}$   $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_{10}$ -alkyl,  $\text{C}_5$ - to  $\text{C}_{15}$ -aryl,  $\text{C}_3$ - to  $\text{C}_{10}$ -cyclo-  
 alkyl, alkylaryl or  $\text{Si}(\text{R}^{16})_3$

with  $\text{R}^{16}$   $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_{10}$ -alkyl,  $\text{C}_6$ - to  $\text{C}_{15}$ -aryl,  $\text{C}_3$ - to  $\text{C}_{10}$ -  
 cycloalkyl or alkylaryl

as well as

(b) an open-chain or cyclic alumoxane compound of general formula  
 II or III





III

where R<sup>17</sup> signifies a C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl group and m stands for a whole number from 5 to 30.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02017

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C08F 10/06, C08F 4/602

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 3150270 (EC ERDÜLCHEMIE) 30 June 1983, see claims; page 3, lines 23-28 ---	1,2
X	WO, A, 9104257 (EXXON) 4 April 1991 see claims; page 22, lines 9-29; example 55 ---	1,2
X	EP, A, 0321853 (HOECHST) 28 June 1989 see claims 2,3 ---	1,2
X	EP, A, 0416566 (HOECHST) 13 March 1991 see claims 1,2 ---	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 1992 (04.11.92)

Date of mailing of the international search report

25 November 1992 (25.11.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9202017  
SA 63913

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EOP file on 19/11/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3150270	30-06-83	None	
WO-A- 9104257	04-04-91	US-A- 5055438	08-10-91
		AU-A- 6248390	21-03-91
		AU-A- 6443990	18-04-91
		CA-A- 2024899	14-03-91
		CA-A- 2065745	14-03-91
		EP-A- 0420436	03-04-91
		EP-A- 0491842	01-07-92
		JP-A- 3188092	16-08-91
		US-A- 5026798	25-06-91
		US-A- 5057475	15-10-91
		US-A- 5096867	17-03-92
EP-A- 0321853	28-06-89	DE-A- 3743320	29-06-89
		AU-A- 2731988	22-06-89
		DE-A- 3867054	30-01-92
		JP-A- 1203409	16-08-89
		US-A- 4562248	09-10-90
EP-A- 0416566	13-03-91	DE-A- 3929693	14-03-91
		AU-B- 625142	02-07-92
		AU-A- 6219090	14-03-91
		CA-A- 2024718	08-03-91
		JP-A- 3100004	25-04-91

EP FORM 800

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82